

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

<b>(19)【発行国】</b> 日本国特許庁 (JP)	<b>(19)[ISSUING COUNTRY]</b> Japan Patent Office (JP)
<b>(12)【公報種別】</b> 公開特許公報 (A)	<b>(12)[GAZETTE CATEGORY]</b> Laid-open Kokai Patent (A)
<b>(11)【公開番号】</b> 特 開 2000-327948(P2000-327948A)	<b>(11)[KOKAI NUMBER]</b> Unexamined Japanese Patent 2000-327948(P2000-327948A)
<b>(43)【公開日】</b> 平成12年11月28日 (2000. 1 1. 28)	<b>(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]</b> November 28, Heisei 12 (2000. 11.28)
<b>(54)【発明の名称】</b> 疎水化された金属化合物粒子粉 末及びその製造法	<b>(54)[TITLE OF THE INVENTION]</b> The hydrophobized metallic-compound particle powder and its production
<b>(51)【国際特許分類第7版】</b> C09C 3/12 C08K 9/06 C09D 7/12	<b>(51)[IPC INT. CL. 7]</b> C09C 3/12 C08K 9/06 C09D 7/12
<b>【FI】</b> C09C 3/12 C08K 9/06 C09D 7/12 Z	<b>【FI】</b> C09C 3/12 C08K 9/06 C09D 7/12 Z
<b>【審査請求】</b> 未請求	<b>[REQUEST FOR EXAMINATION]</b> No
<b>【請求項の数】</b> 4	<b>[NUMBER OF CLAIMS]</b> 4



【出願形態】 OL

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 11

[NUMBER OF PAGES] 11

(21)【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特願平 11-137060

Japanese Patent Application Heisei 11-137060

(22)【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成11年5月18日 (1999. 5. 18)  
8)

May 18, Heisei 11 (1999. 5.18)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000166443

000166443

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

戸田工業株式会社

Toda Kogyo Corp.

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

広島県広島市中区舟入南4丁目  
1番2号

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

林 一之

Hayashi Kazuyuki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

広島県広島市中区舟入南4丁目  
1番2号戸田工業株式会社創造  
センター内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]



森井 弘子

Morii Hiroko

## 【住所又は居所】

広島県広島市中区舟入南4丁目  
1番2号戸田工業株式会社創造  
センター内

## [ADDRESS OR DOMICILE]

## (72)【発明者】

## 【氏名】

石谷 誠治

## (72)[INVENTOR]

## [NAME OR APPELLATION]

Nishitani Seiji

## 【住所又は居所】

広島県広島市中区舟入南4丁目  
1番2号戸田工業株式会社創造  
センター内

## [ADDRESS OR DOMICILE]

## (72)【発明者】

## 【氏名】

大杉 峰子

## (72)[INVENTOR]

## [NAME OR APPELLATION]

Osugi Mineko

## 【住所又は居所】

広島県広島市中区舟入南4丁目  
1番2号戸田工業株式会社創造  
センター内

## [ADDRESS OR DOMICILE]

## 【テーマコード(参考)】

4J002

4J037

4J038

## [THEME CODE (REFERENCE)]

4J002

4J037

4J038

## 【Fターム(参考)】

4J002 CP021 CP031 CP081

DE096 DE116 DE136 DE146

DJ016 EB076

## [F TERM (REFERENCE)]

4J002 CP021 CP031 CP081 DE096 DE116

DE136 DE146 DJ016 EB076

4J037 AA08 AA15 AA18 AA22 AA25 CA12

4J037 AA08 AA15 AA18 AA22 CA23 CB23 CB26 CC28 DD05 DD07 DD17  
 AA25 CA12 CA23 CB23 CB26 EE03 EE04 EE25 EE44 EE48 FF15  
 CC28 DD05 DD07 DD17 EE03 4J038 HA066 HA166 JC31 JC32 KA15 KA20  
 EE04 EE25 EE44 EE48 FF15 MA14 NA25  
 4J038 HA066 HA166 JC31  
 JC32 KA15 KA20 MA14 NA25

**(57)【要約】****【課題】**

本発明は、優れた疎水性を有するとともに、疎水化剤が粒子表面から脱離しにくいことにより長期間に亘り優れた疎水性を維持することができる疎水化された金属化合物粒子粉末を提供する。

**【解決手段】**

疎水化された金属化合物粒子粉末とは、金属酸化物粒子粉末又は金属含水酸化物粒子粉末の粒子表面がフルオロアルキルシラン及びアルコキシシランから選ばれる1種又は2種以上の疎水化剤から生成するオルガノシラン化合物で被覆されている平均粒子径0.01～0.3  $\mu\text{m}$ の金属化合物粒子粉末であって、該金属化合物粒子粉末の疎水化度が水蒸気吸着量 $V_{90}$ 値で示した場合に0.5  $\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であり、且つ、該金属化合物粒子粉末の脱着率評価後の疎水化度 $V_{90}$ 値が0.55  $\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とす

**(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]****[SUBJECT OF THE INVENTION]**

This invention provides the hydrophobized metallic-compound particle powder which can maintain excellent hydrophobic property for a long period, since the powder does not easily desorb the hydrophobization agent from its surface while having the outstanding hydrophobic property.

**[PROBLEM TO BE SOLVED]**

The hydrophobized metallic-compound particle powder is a metallic-compound particle powder with 0.01 to 0.3 micrometer of average particle diameter which the particle surface of a metallic-oxide particle powder or a metal-containing-hydroxide particle powder is coated with the organosilane compound which is formed by hydrophobization agent made of one type, or 2 or more types chosen from the fluoro alkyl silane and alkoxysilane, it is below 0.5  $\text{mg}/\text{m}^2$  when the hydrophobization degree of this metallic-compound particle powder shows at a water vapor adsorption-amount  $V_{90}$  value. And the hydrophobization-degree  $V_{90}$  value after the desorption rate evaluation of this metallic-compound particle powder is below

る疎水化された金属化合物粒子  
粉末からなる。

0.55 mg/m<sup>2</sup>.

It is made up of a hydrophobized metallic-compound particle powder which is characterized by the above-mentioned.

**【特許請求の範囲】**

**[CLAIMS]**

**【請求項1】**

金属酸化物粒子粉末又は金属含水酸化物粒子粉末の粒子表面がフルオロアルキルシラン及びアルコキシシランから選ばれる1種又は2種以上の疎水化剤から生成するオルガノシラン化合物で被覆されている平均粒子径0.01～0.3 μmの金属化合物粒子粉末であって、該金属化合物粒子粉末の疎水化度が温度25℃、相対湿度90%の雰囲気における水蒸気吸着量V<sub>90</sub>値で示した場合に0.5mg/m<sup>2</sup>以下であり、且つ、該金属化合物粒子粉末の脱着率評価後の疎水化度V<sub>90</sub>値が0.55 mg/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする疎水化された金属化合物粒子粉末。

**[CLAIM 1]**

A hydrophobized metallic-compound particle powder which is a metallic-compound particle powder with 0.01 to 0.3 micrometer of average particle diameter which the particle surface of a metallic-oxide particle powder or a metal-containing-hydroxide particle powder is coated with the organosilane compound which is formed by hydrophobization agent made of one type, or 2 or more types chosen from the fluoro alkyl silane and alkoxysilane, it is below 0.5 mg/m<sup>2</sup> when the hydrophobization degree of this metallic-compound particle powder shows at the water vapor adsorption-amount V<sub>90</sub> value in the atmosphere of the temperature of 25 degrees C, and 90% relative humidity. And the hydrophobization-degree V<sub>90</sub> value after the desorption rate evaluation of this metallic-compound particle powder is below 0.55 mg/m<sup>2</sup>.

**【請求項2】**

疎水化剤がアルコキシ基を除く炭素数が15以下であるフルオロアルキルシラン及びアルコキシシランから選ばれる1種又は2種以上からなることを特徴とする請求項1記載の疎水化された金属化合物粒子粉末。

**[CLAIM 2]**

The hydrophobization agent is made up of one type, or 2 or more types chosen from the fluoro alkyl silane and alkoxysilane which Carbon number are 15 or less excluding an alkoxy group. The metallic-compound particle powder with which Claim 1 characterized by the

above-mentioned was hydrophobized.

**【請求項3】**

金属酸化物粒子粉末又は金属含水酸化物粒子粉末の粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる中間被覆層を介してフルオロアルキルシラン及びアルコキシシランから選ばれる1種又は2種以上の疎水化剤から生成するオルガノシラン化合物で被覆されている請求項1又は請求項2記載の疎水化された金属化合物粒子粉末。

**[CLAIM 3]**

The metallic-compound particle powder with which Claim 1 or Claim 2 coated with the organosilane compound which the particle surface of a metallic-oxide particle powder or a metal-containing-hydroxide particle powder forms from the 1 type, or 2 or more types of hydrophobization agent chosen from a fluoro alkyl silane and an alkoxysilane through the middle coating layer which is made up of at least 1 type chosen from the hydroxide of aluminum, the oxide of aluminum, the hydroxide of a silicon, and the oxide of a silicon was hydrophobized.

**【請求項4】**

金属酸化物粒子粉末又は金属含水酸化物粒子粉末と気化させたフルオロアルキルシラン及び／又はアルコキシシランを50～150℃の温度範囲で接触・反応させた後、得られた粒子粉末を160～250℃の温度範囲で加熱処理することを特徴とする疎水化された金属化合物粒子粉末の製造法。

**[CLAIM 4]**

A production of the hydrophobized metallic-compound particle powder which is, in which after letting a metallic-oxide particle powder or a metal-containing-hydroxide particle powder, the vaporized fluoro alkyl silane, and/or an alkoxysilane contact and react by a 50 - 150-degree C temperature range, it heat-processes the obtained particle powder by a 160 - 250-degree C temperature range.

**【発明の詳細な説明】****[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]****【0001】****[0001]****【発明の属する技術分野】**

本発明は、優れた疎水性を有す

**[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]**

This invention provides the hydrophobized



るとともに、疎水化剤が粒子表面から脱離しにくいことにより長期間に亘り優れた疎水性を維持することができ疎水化された金属化合物粒子粉末を提供する。

metallic-compound particle powder which can maintain the hydrophobic property which was for a long period alike, crossed, and was excellent by being hard to desorb the hydrophobization agent from the particle surface while having the outstanding hydrophobic property.

**【0002】****【従来の技術】**

現在、金属化合物粒子粉末は、ゴム・樹脂組成物、塗料、化粧品、磁気記録分野及び印刷記録分野等の各種用途において、補強剤、着色剤、フィラー剤、紫外線遮蔽剤、研磨剤、導電性付与剤あるいは磁性材等として、各種材料に様々な特性を付与するために広く用いられている。

**【0002】****【PRIOR ART】**

Now, it sets a metallic-compound particle powder for various applications, such as rubber and a resin composite, a paint, cosmetics, the magnetic-recording field, and the printing recording field, in order to provide various properties into various material as a reinforcing material, the tinction, a filler agent, a ultraviolet-rays shielding agent, an abrasive, an electroconductive providing agent, or a magnetic material, it is used widely.

**【0003】**

金属化合物粒子粉末は、粒子表面に水酸基や吸着水分が存在しているため、一般に親水性であり、親油性に乏しいことが知られている。そのため、有機媒体への分散や樹脂への練り込みを行う場合には、金属化合物粒子粉末の粒子表面を疎水化することが必要であり、分散性向上の点からも、より疎水化された材料が求められている。

**【0003】**

Since the hydroxyl group and the adsorption moisture exist in the particle surface, generally the metallic-compound particle powder is hydrophilic.

The thing scarce lipophilic is known.

Therefore, to perform kneading to the dispersion and the resin to an organic medium, it is required to hydrophobize the particle surface of a metallic-compound particle powder. The material hydrophobized more is called for also from a point of view of a dispersible improvement.

**【0004】**

また、近年の化粧品分野においては、汗や皮脂、あるいは化粧品に配合されている油剤による化粧品崩れ防止のために、高度に疎水化された材料が要求されている。

**【0004】**

Moreover, in the cosmetics field in recent years, the material highly hydrophobized for the makeup-fading prevention by the oil substance mixed with a condensation, the sebum, or cosmetics is demanded.

**【0005】**

更に、上記のような金属化合物粒子粉末を配合した各種材料は、高温多湿あるいは低温低湿といった様々な環境で用いられるため、各種環境においても安定した疎水性を長期に亘って維持できる材料が求められている。

**【0005】**

Furthermore, since the various material which mixed the above metallic-compound particle powders is used in various environment, such as a high temperature and humidity or low-humidity/temperature, the material which goes over the hydrophobic property stabilized also in various environment long-term, and can maintain it is called for.

**【0006】**

従来、金属化合物粒子粉末を疎水化する方法として、金属化合物粒子粉末と疎水化剤を湿式又は乾式混合した後加熱処理する方法(特開平2-218603号公報、特開平4-190839号公報、特開平10-203926号公報、特開平10-245546号公報等)、疎水化剤を気化させて金属化合物粒子粉末の粒子表面に処理する、いわゆる気相処理による方法(特開昭61-268763号公報、特開昭63-113082号公報、特開平1-318070号公報)等が知られている。

**【0006】**

Formerly, the method (Unexamined-Japanese-Patent No. 61-268763, 63-113082, Unexamined-Japanese-Patent No. 1-318070) of depending what is called on gaseous-phase treatment which it lets vaporize the method (Unexamined-Japanese-Patent No. 2-218603, 4-190839, 10-203926, 10-245546 grade) and the hydrophobization agent which carried out wet or dry mixing of a metallic-compound particle powder and the hydrophobization agent, and which carry out afterbaking treatment, and treats on the particle surface of a metallic-compound particle powder etc. is recognized as method of hydrophobizing a metallic-compound particle powder.

**【0007】****【0007】**



**【発明が解決しようとする課題】**

優れた疎水性を有するとともに、疎水化剤が粒子表面から脱離しにくい金属化合物粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、これら諸特性を十分に満たす金属化合物粒子粉末は未だ提供されていない。

**[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

While having the outstanding hydrophobic property, the metallic-compound particle powder which the hydrophobization agent cannot desorb easily from the particle surface is just going to be demanded most now.

However, the metallic-compound particle powder which fully fulfills these properties of several is not yet provided.

**【0008】**

即ち、前出湿式又は乾式混合法による場合には、疎水化剤を均一に被覆するために金属化合物粒子粉末を一次粒子まで分散させる必要があるが、粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以下の微粒子になると、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集が起こりやすくなり、金属化合物粒子粉末を一次粒子まで分散させることが難しいため、疎水化剤による均一な疎水化処理が困難となる。更に、磁性を有する金属化合物粒子粉末の場合には、磁氣的凝集も起こるため均一な疎水化処理がより困難となる。

**[0008]**

Namely, in case the wet or dry mixing method above, in order to coat the hydrophobization agent uniformly, it is necessary to distribute a metallic-compound particle powder to a primary particle

If a particle diameter becomes the microparticles which are 0.3 micrometer or less, aggregation will become easy to take place by increase of the intermolecular force by the miniaturization of particles.

Since it is difficult to distribute a metallic-compound particle powder to a primary particle, the uniform hydrophobization treatment by the hydrophobization agent becomes difficult.

Furthermore, since magnetic aggregation also takes place in the case of the metallic-compound particle powder which has magnetism, it becomes more difficult to perform a uniform hydrophobization treatment.

**【0009】**

前出気相処理による場合には、

**[0009]**

A hydrophobic property is acquired as it is



後出比較例に示す通り、疎水性は得られるが、疎水化剤の付着強度が不十分であり、長期間に亘り高い疎水性を維持できるとはいえないものである。

shown in Comparative Example appeared later, in case of gaseous-phase treatment above.

However, the bond strength of the hydrophobization agent is inadequate.

It is the thing which is hard to say that a high hydrophobic property is maintainable through a long period of time.

**[0010]**

そこで、本発明は、優れた疎水性を有するとともに、疎水化剤が粒子表面から脱離しにくい金属化合物粒子粉末を提供することを技術的課題とする。

**[0010]**

Then, this invention makes it a technical problem to provide the metallic-compound particle powder which the hydrophobization agent cannot desorb easily from the particle surface while having the outstanding hydrophobic property.

**[0011]**

**【課題を解決する為の手段】**

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

**[0011]**

**[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]**

This invention as follows can attain said technical problem.

**[0012]**

本発明は、即ち、金属酸化物粒子粉末又は金属含水酸化物粒子粉末の粒子表面がフルオロアルキルシラン及びアルコキシシランから選ばれる1種又は2種以上の疎水化剤から生成するオルガノシラン化合物で被覆されている平均粒子径0.01～0.3  $\mu\text{m}$ の金属化合物粒子粉末であって、該金属化合物粒子粉末の疎水化度が温度25℃、相対湿度90%の雰囲気における水蒸気吸着量 $V_{90}$ 値で示した場合に0.5 $\text{mg}/\text{m}^2$

**[0012]**

The particle surface of this invention, i.e., a metallic-oxide particle powder, or a metal-containing-hydroxide particle powder is the metallic-compound particle powder of 0.01 to 0.3 micrometer of average particle diameter coated with the organosilane compound which it forms from the 1 type, or 2 or more types of hydrophobization agent chosen from a fluoro alkyl silane and an alkoxysilane, comprised such that it is below 0.5  $\text{mg}/\text{m}^2$  when the hydrophobization degree of this metallic-compound particle powder shows with the water vapor adsorption-amount  $V_{90}$  value in



以下であり、且つ、該金属化合物粒子粉末の脱着率評価後の疎水化度 $V_{90}$ 値が $0.55\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする疎水化された金属化合物粒子粉末である(本発明1)。

the atmosphere of the temperature of 25 degrees C, and 90% relative humidity.

And the hydrophobization-degree  $V_{90}$  value after the desorption rate evaluation of this metallic-compound particle powder is below  $0.55\text{mg}/\text{m}^2$ .

It is the hydrophobized metallic-compound particle powder which is characterized by the above-mentioned (this invention 1).

**【0013】**

また、本発明は、疎水化剤がアルコキシ基を除く炭素数が15以下であるフルオロアルキルシラン及びアルコキシシランから選ばれる1種又は2種以上からなることを特徴とする本発明1の疎水化された金属化合物粒子粉末である(本発明2)。

**【0013】**

Moreover, for this invention, the hydrophobization agent is made up of one type, or 2 or more types chosen from the fluoro alkyl silane and alkoxysilane which Carbon number are 15 or less excluding an alkoxy group.

It is the metallic-compound particle powder with which this invention 1 characterized by the above-mentioned was hydrophobized (this invention 2).

**【0014】**

また、本発明は、金属酸化物粒子粉末又は金属含水酸化物粒子粉末の粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる中間被覆層を介してフルオロアルキルシラン及びアルコキシシランから選ばれる1種又は2種以上の疎水化剤から生成するオルガノシラン化合物で被覆されている本発明1及び本発明2に係る各疎水化された金属化合物粒子粉末である。

**【0014】**

Moreover, this invention is the hydrophobized each metallic-compound particle powder based on this invention 1 coated with the organosilane compound which the particle surface of a metallic-oxide particle powder or a metal-containing-hydroxide particle powder forms from the 1 type, or 2 or more types of hydrophobization agent chosen from a fluoro alkyl silane and an alkoxysilane through the middle coating layer which is made up of at least 1 type chosen from the hydroxide of aluminum, the oxide of aluminum, the hydroxide of a silicon, and the oxide of a silicon, and this invention 2.

**【0015】**

また、本発明は、金属酸化物粒子粉末又は金属含水酸化物粒子粉末と気化させたフルオロアルキルシラン及び／又はアルコキシシランを50～150℃の温度範囲で接触・反応させた後、得られた粒子粉末を160～250℃の温度範囲で加熱処理することを特徴とする疎水化された金属化合物粒子粉末の製造法である。

**【0015】**

Moreover, this invention heat-processes the obtained particle powder by a 160 - 250-degree C temperature range, after letting a metallic-oxide particle powder or a metal-containing-hydroxide particle powder, the vaporized fluoro alkyl silane, and/or an alkoxysilane contact and react by a 50 - 150-degree C temperature range.

It is the production of the hydrophobized metallic-compound particle powder which is characterized by the above-mentioned.

**【0016】**

次に、本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

**【0016】**

Next, it will be as follows if the composition of this invention is demonstrated in more detail.

**【0017】**

まず、本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末について述べる。

**【0017】**

First, it describes the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention.

**【0018】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末は、芯粒子粉末である金属酸化物粒子粉末又は金属含水酸化物粒子粉末の粒子表面がフルオロアルキルシラン又はアルコキシシランから選ばれる1種又は2種以上の疎水化剤から生成するオルガノシラン化合物によって被覆されている金属化合物粒子からなる。

**【0018】**

The hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention is made up of metallic-compound particles coated with the organosilane compound which the particle surface of the metallic-oxide particle powder which is a core particle powder, or a metal-containing-hydroxide particle powder forms from the 1 type, or 2 or more types of hydrophobization agent chosen from a fluoro alkyl silane or an alkoxysilane.

**【0019】****【0019】**



本発明における芯粒子粉末となる金属酸化物粒子粉末及び金属含水酸化物粒子粉末は特に限定されないが、樹脂練込、塗料及び化粧料等の各用途において、着色剤あるいは機能性付与剤として汎用され、殊に粒子表面が親水性である含水酸化鉄(ゲータイト、レピドロサイト等)、酸化鉄(ヘマタイト、マグヘマイト、マグネタイト等)、酸化錫、シリカ、チタニア、アルミナ等を用いることができる。

**【0020】**

芯粒子粉末としては各種形状があり、球状、粒状、八面体状、六面体状、多面体状等の粒状粒子粉末、針状、紡錘状、米粒状等の針状粒子粉末及び板状粒子粉末等があり、用途に応じて選べばよく、特に限定するものではない。

**【0021】**

本発明における芯粒子粉末は、平均粒子径 $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、BET比表面積値 $1.0 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ であり、疎水化度 $V_{90}$ 値は通常 $0.5 \text{mg}/\text{m}^2$ を超える値を有している。

**【0022】**

本発明に係る疎水化された金属

Although in particular the metallic-oxide particle powder and metal-containing-hydroxide particle powder used as the core particle powder in this invention are not limited, it sets for each application, such as a resin kneading, a paint, and cosmetics, it is used widely as the tinction or a functional providing agent, it can use hydration iron oxides (a goethite, lepidocrocite, etc.) with the especially hydrophilic particle surface, iron oxides (a hematite, a maghemite, a magnetite, etc.), a tin oxide, a silica, a titania, an alumina, etc.

**【0020】**

There are various shapes as a core particle powder.

There are grain shape particle powders such as shapes of sphere, grain, octahedron, hexahedron and polyhedron, and an acicular particle powder and tabular particle powders, etc., such as acicular shape, spindle shape, and rice grain shape.

What is sufficient is just to choose according to an application.

It does not limit in particular.

**【0021】**

The core particle powders in this invention are  $0.01$  to  $0.3$  micrometer of average particle diameter, and the BET-specific-surface-area  $1.0\text{-}200 \text{m}^2/\text{value g}$ .

The hydrophobization-degree  $V_{90}$  value has the value usually exceeding  $0.5 \text{mg}/\text{m}^2$ .

**【0022】**

It depends on the particle shape and particle

化合物粒子粉末の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子粉末の粒子形状や粒子サイズに大きく依存し、芯粒子にほぼ相似する粒子形態を有している。

size of a core particle powder for the particle shape and particle size of a metallic-compound particle powder based on this invention which were hydrophobized greatly, it has the shape of particle which is roughly similar to core particles.

**【0023】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末の平均粒子径は、0.01～0.3  $\mu\text{m}$  であり、好ましくは、0.02～0.25  $\mu\text{m}$  である。平均粒子径が0.01  $\mu\text{m}$  未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により、ビヒクル中又は樹脂組成物中における分散が困難となる。

**【0023】**

The average particle diameter of the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention is 0.01 to 0.3 micrometer.

Preferably, it is 0.02 to 0.25 micrometer.

When average particle diameter is a up to 0.01 micrometer, the dispersion in a vehicle or a resin composite becomes difficult by increase of the intermolecular force by the miniaturization of particles.

**【0024】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末のBET比表面積値は、1.0～200  $\text{m}^2/\text{g}$  が好ましく、より好ましくは、2.0～180  $\text{m}^2/\text{g}$  である。BET比表面積値が1.0  $\text{m}^2/\text{g}$  未満の場合には、粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となり、ビヒクル中や樹脂組成物中での分散性に悪影響を与えるので好ましくない。BET比表面積が200  $\text{m}^2/\text{g}$  を超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大によりビヒクル中や樹脂組成物中における分散が困難となる。

**【0024】**

The BET-specific-surface-area value of the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention has desirable 1.0-200  $\text{m}^2/\text{g}$ , more preferably, it is 2.0-180  $\text{m}^2/\text{g}$ .

When a BET-specific-surface-area value was under 1.0  $\text{m}^2/\text{g}$ , particles were big and rough.

It becomes the particles which sintering produced particles and between particles, since it has a bad influence on the dispersibility in a vehicle or a resin composite, it is not desirable.

When a BET specific surface area exceeds 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , the dispersion in a vehicle and a resin composite becomes difficult by increase of the intermolecular force by the miniaturization of particles.

**【0025】**

本発明における疎水化度 $V_{90}$  値 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )は、温度 $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度90%の雰囲気における水蒸気吸着量を測定した値である。

**【0025】**

The hydrophobization-degree  $V_{90}$  value ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) in this invention is a value which measured the water vapor adsorption amount in the atmosphere of the temperature of 25 degrees C, and 90% relative humidity.

**【0026】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末の疎水化度 $V_{90}$  値は、 $0.5\text{mg}/\text{m}^2$  以下である。金属化合物粒子粉末の疎水化度 $V_{90}$  値が $0.5\text{mg}/\text{m}^2$  を超える場合は、金属化合物粒子粉末の疎水性が十分とはいえず、ビヒクル中又は樹脂組成物中へ配合した場合、樹脂や有機媒体とのなじみが悪く均一な分散が困難となる。疎水化度 $V_{90}$  値は好ましくは $0.45\text{mg}/\text{m}^2$  以下、より好ましくは $0.40\text{mg}/\text{m}^2$  以下である。疎水化度 $V_{90}$  値の下限値は $0.01\text{mg}/\text{m}^2$  である。

**【0026】**

The hydrophobization-degree  $V_{90}$  value of the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention is below  $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ .

In a case where the hydrophobization-degree  $V_{90}$  value of a metallic-compound particle powder exceeds  $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ , the hydrophobic property of the metallic-compound particle powder is not enough, when it mixes into a vehicle or a resin composite, fitting with the resin or an organic medium is bad and uniform dispersion becomes difficult.

Preferably a hydrophobization-degree  $V_{90}$  value is below  $0.45\text{mg}/\text{m}^2$ , more preferably, it is below  $0.40\text{mg}/\text{m}^2$ .

The lower limit of a hydrophobization-degree  $V_{90}$  value is  $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ .

**【0027】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末の疎水化剤の脱着率は、10%以下が好ましい。脱着率が10%を超える場合には、疎水化剤が脱離した部分から吸湿が進み、長期に亘って疎水性を維持することが困難となる。より好ましくは、9%以下であり、より好ましくは8%以下である。

**【0027】**

As for the desorption rate of the hydrophobization agent of the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention, 10 % or less is desirable.

When the desorption rate exceeds 10%, a moisture absorption progresses from the part which the hydrophobization agent desorbed, and it becomes difficult to cross long-term and to maintain a hydrophobic property.

More preferably, it is 9 % or less.

More preferably, it is 8 % or less.

**【0028】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末の脱着率評価後の疎水化度 $V_{90}$ 値は、 $0.55\text{mg}/\text{m}^2$ 以下である。脱着率評価後の疎水化度 $V_{90}$ 値が $0.55\text{mg}/\text{m}^2$ を超える場合は、金属化合物粒子粉末の疎水性が十分とはいえず、また、長期に亘って疎水性を維持することが困難となる。脱着率評価後の疎水化度 $V_{90}$ 値は好ましくは $0.53\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $0.50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下である。

**【0028】**

The hydrophobization-degree  $V_{90}$  value after the desorption rate evaluation of the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention is below  $0.55\text{mg}/\text{m}^2$ .

When the hydrophobization-degree  $V_{90}$  value after the desorption rate evaluation exceeds  $0.55\text{mg}/\text{m}^2$ , it becomes difficult to say that the hydrophobic property of a metallic-compound particle powder is enough, and to cross long-term, and to maintain a hydrophobic property.

Preferably the hydrophobization-degree  $V_{90}$  value after the desorption rate evaluation is below  $0.53\text{mg}/\text{m}^2$ , more preferably, it is below  $0.50\text{mg}/\text{m}^2$ .

**【0029】**

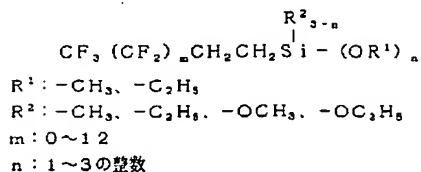
疎水化された金属化合物粒子粉末におけるオルガノシラン化合物は、化1で表わされるフルオロアルキルシラン又は化2で表わされるアルコキシシランから生成される。

**【0029】**

The organosilane compound in the hydrophobized metallic-compound particle powder is formed from the alkoxysilane expressed with the fluoro alkyl silane or compound 2 expressed with Compound 1.

**【0030】****【0030】****【化1】****[FORMULA 1]**





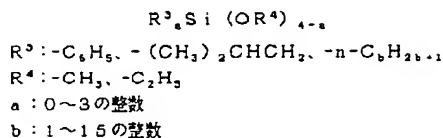
整数: Integer

【0031】

**[0031]**

【化2】

**[FORMULA 2]**



整数: Integer

【0032】

**[0032]**

フルオロアルキルシランとしては、具体的には、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン等が挙げられ、アルコキシシランとしては、具体的には、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラエト

As a fluoro alkyl silane, a trifluoro propyl trimethoxysilane, a tri deca fluorooctyl trimethoxysilane, a heptadeca fluorodecyl trimethoxysilane, a heptadeca fluorodecyl methyl-di methoxysilane, a trifluoro propyl ethoxysilane, a tri deca fluorooctyl triethoxysilane, a heptadeca fluorodecyl triethoxysilane, etc. are mentioned specifically, as an alkoxysilane, a methyl triethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a tetra-ethoxysilane, a phenyl triethoxysilane, a diphenyl diethoxysilane, a dimethyl dimethoxysilane, a methyl trimethoxysilane, a tetra-methoxysilane, a phenyl trimethoxysilane, a diphenyl

キシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

dimethoxysilane, an isobutyl trimethoxysilane, a decyl trimethoxysilane, etc. are mentioned specifically.

**[0033]**

疎水化剤の分子鎖が大きくなると、芯粒子粉末の凝集体の隙間にまで入り込んで粒子表面を均一に被覆することが困難となるため、疎水化剤としては、アルコキシ基を除く炭素数が15以下、好ましくは13以下、更に好ましくは11以下であるフルオロアルキルシラン及びアルコキシシランを用いることが好ましい。

**[0033]**

Carbon number excluding an alkoxy group as a hydrophobization agent since it will become difficult to enter even the gap between the aggregates of a core particle powder, and to coat the particle surface uniformly if the molecular chain of the hydrophobization agent becomes bigger is 15 or less, preferably it is 13 or less, it is desirable to use the fluoro alkyl silane and alkoxysilane which are 11 or less more preferably.

**[0034]**

より高い疎水性を有する金属化合物粒子粉末を得るためには、疎水化剤としてフルオロアルキルシランとアルコキシシランを併用することが好ましく、先にフルオロアルキルシランで被覆した後にアルコキシシランを被覆することが好ましい。

**[0034]**

In order to obtain the metallic-compound particle powder which has a higher hydrophobic property, it is desirable to use a fluoro alkyl silane and an alkoxysilane together as a hydrophobization agent, and it is desirable to coat an alkoxysilane, after coating with a fluoro alkyl silane previously.

**[0035]**

フルオロアルキシシラン又はアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物による表面被覆量は、疎水化された金属化合物粒

**[0035]**

The amount of surface coating with the organosilane compound which it forms from a fluoro al xysilane or an alkoxysilane is 0.1 to 20 weight% in Si conversion to the hydrophobized



子粉末に対してSi換算で0.1～20重量%であり、好ましくは、0.2～10重量%である。

metallic-compound particle powder.  
Preferably, it is 0.2 to 10 weight%.

**【0036】**

表面被覆量が0.1重量%未満の場合、金属化合物粒子粉末の粒子表面を十分に被覆することができないため、得られる金属化合物粒子粉末は十分な疎水性を得られないとともに、長期に亘って疎水性を維持することが困難となる。20重量%を超える場合には、効果が飽和するため必要以上に被覆する意味が無い。

**【0036】**

Since the particle surface of a metallic-compound particle powder cannot fully be coated when the amount of surface coating is less than 0.1 weight%, the metallic-compound particle powder obtained cannot easily maintain hydrophobic property for a long time while being unable to acquire sufficient hydrophobic property. When exceeding 20 weight%, since an effect is saturated, there is no implication which it coats more than the need.

**【0037】**

本発明における芯粒子粉末である金属酸化物粒子粉末及び金属含水酸化物粒子粉末は、必要により、あらかじめ粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる中間被覆物によって被覆されていてもよい。

**【0037】**

The metallic-oxide particle powder and metal-containing-hydroxide particle powder which are a core particle powder in this invention may be coated with the middle coating which the particle surface becomes from at least 1 type chosen from the hydroxide of aluminum, the oxide of aluminum, the hydroxide of a silicon, and the oxide of a silicon beforehand if necessary.

**【0038】**

本発明における芯粒子粉末を中間被覆物によって被覆することによって、疎水化剤の脱離をより抑制することができるとともに、脱着率評価後の疎水化度 $V_{90}$ 値をより低減することができる。

**【0038】**

While being able to control desorption of the hydrophobization agent more by coating the core particle powder in this invention with the middle coating, it can reduce more the hydrophobization-degree  $V_{90}$  value after the desorption rate evaluation.

**【0039】**

前記中間被覆物の量は、芯粒子粉末に対してアルミニウムの水酸化物やアルミニウムの酸化物はAl換算で、ケイ素の水酸化物やケイ素の酸化物はSiO<sub>2</sub>換算で、それぞれ0.01～50重量%が好ましく、より好ましくは0.05～30重量%、更により好ましくは0.1～20重量%である。

**【0040】**

アルミニウム化合物とケイ素化合物とを併せて使用する場合には、芯粒子粉末に対して、Al換算量とSiO<sub>2</sub>換算量との総和で0.01～50重量%が好ましい。

**【0041】**

中間被覆物によって被覆されている芯粒子粉末は、中間被覆物によって被覆されていない芯粒子粉末とほぼ同程度の粒子サイズ、BET比表面積値及び疎水化度V<sub>90</sub>値を有している。

**【0042】**

次に、本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末の製造法について述べる。

**【0043】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末は、50～150℃の温度範囲において、気化された疎水化剤と芯粒子粉末とを接

**【0039】**

By Al conversion for the hydroxide of aluminum or the oxide of aluminum, by SiO<sub>2</sub> conversion for the hydroxide of a silicon or the oxide of a silicon, 0.01 to 50 weight% is desirable for the quantity of said middle coating to a core particle powder respectively, more preferably, it is 0.05 to 30 weight%, furthermore, more preferably, it is 0.1 to 20 weight%.

**【0040】**

When using an aluminium compound and a silicon compound collectively, 0.01 to 50 weight% is desirable to a core particle powder at sum total with Al equivalent amount and a SiO<sub>2</sub> equivalent amount.

**【0041】**

The core particle powder coated with the middle coating has particle size almost comparable as the core particle powder which is not coated with the middle coating, the BET-specific-surface-area value, and the hydrophobization-degree V<sub>90</sub> value.

**【0042】**

Next, it describes the production of the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention.

**【0043】**

It sets the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention to a 50 - 150-degree C temperature range, the hydrophobization agent coats a core particle



触・反応させる、いわゆる気相処理によって、芯粒子粉末を疎水化剤で被覆し、その後、160～250℃の温度範囲で加熱処理して疎水化剤を芯粒子粉末の粒子表面に強固に結合させることにより得ることができる。

powder what is called by gaseous-phase treatment which lets the vaporized hydrophobization agent and a core particle powder contact and react, it can obtain by heat-processing by a 160 - 250-degree C temperature range, and after that, combining the hydrophobization agent with the particle surface of a core particle powder firmly.

**【0044】**

疎水化剤としては、前記フルオロアルキルシラン及びアルコキシシランを用いることができる。

**【0044】**

As a hydrophobization agent, it can use said fluoro alkyl silane and an alkoxy silane.

**【0045】**

本発明における気相処理は、芯粒子粉末を装置内に設置し、装置内の温度を50～150℃に昇温し、気化させた疎水化剤と芯粒子粉末とを接触・反応させ、芯粒子粉末の粒子表面を被覆することにより行うことができる。

**【0045】**

The gaseous-phase treatment in this invention installs a core particle powder in an apparatus, it temperature\_raises the temperature in an apparatus at 50 - 150 degrees C, it lets the vaporized hydrophobization agent and the vaporized core particle powder contact and react.

It can carry out by coating the particle surface of a core particle powder.

**【0046】**

疎水化剤の導入方法としては、あらかじめ疎水化剤を気化させておき装置内に導管を通して徐々に装置内に導入する方法、装置内に導管を通して疎水化剤の気化速度に合わせて疎水化剤を徐々に導入する方法、接触・反応に必要な疎水化剤の全量をあらかじめ装置内の容器に設置しておき気化させる方法のいずれでもよい

**【0046】**

It is the method of letting vaporize the hydrophobization agent beforehand and introducing in an apparatus gradually through the conduit as the introductory method of the hydrophobization agent in an apparatus, although either the method of introducing the hydrophobization agent gradually according to the vaporization speed of the hydrophobization agent through the conduit in an apparatus or the method of installing beforehand the whole

が、あらかじめ疎水化剤を気化させて徐々に装置内に導入する方法、又は、疎水化剤の気化速度に合わせて疎水化剤を徐々に装置内に導入する方法が好ましい。

quantity of the hydrophobization agent required for a contact and reaction in the vessel in an apparatus, and vaporizing is possible, the method of letting vaporize the hydrophobization agent beforehand and introducing in an apparatus gradually or the method of introducing the hydrophobization agent in an apparatus gradually according to the vaporization speed of the hydrophobization agent is desirable.

**【0047】**

装置内の芯粒子粉末は、装置内で流動・攪拌させても、静置しておいてもよく、好ましくは流動・攪拌する方がよい。

**【0047】**

It may flow and stir the core particle powder in an apparatus within an apparatus, or may stand it, to flow and stir preferably is better.

**【0048】**

気相処理における接触・反応温度は、50～150℃であり、好ましくは60～150℃、より好ましくは70～150℃である。

**【0048】**

The contact and reaction temperature in gaseous-phase treatment are 50 - 150 degrees C.

Preferably it is 60 - 150 degrees C, more preferably, it is 70 - 150 degrees C.

**【0049】**

気相処理における接触・反応温度が50℃未満の場合には、疎水化剤をあらかじめ気化させて装置内に導入した場合、疎水化剤が再び凝縮する場合があります、また、疎水化剤を気化させずに装置内に導入又は設置した場合には、疎水化剤が十分に気化することができない。また、気化するために時間がかかるため工業的に不利である。

**【0049】**

When the hydrophobization agent is beforehand vaporized when the contact and reaction temperature in gaseous-phase treatment are less than 50 degrees C, and it introduces in an apparatus, the hydrophobization agent may condense again.

Moreover, when it introduced or installs in an apparatus, without vaporizing the hydrophobization agent, the hydrophobization agent cannot fully vaporize.

Moreover, since time is taken in order to

vaporize, it is industrially disadvantageous.

**【0050】**

気相処理の雰囲気は、空气中、不活性ガス中など、特に限定するものではないが、好ましくは、不活性ガス中である。

**【0050】**

Although the atmosphere of gaseous-phase treatment is not particularly limited to , such as air and an inert gas, preferably it is among an inert gas.

**【0051】**

疎水化剤を徐々に導入する場合の導入速度は気相処理の接触・反応温度及び疎水化剤の気化速度によって適宜調節すればよく、0.05～10g/minが好ましい。

**【0051】**

What is sufficient is just to adjust suitably the introduction speed in the case of introducing the hydrophobization agent gradually with a contact and reaction temperature of gaseous-phase treatment, and the vaporization speed of the hydrophobization agent.

0.05 to 10 g/min is desirable.

**【0052】**

疎水化剤を導入した後、5～180分間装置内の温度を維持しておくことが好ましい。より好ましくは15～180分間である。

**【0052】**

After introducing the hydrophobization agent, it is desirable to maintain the temperature in an apparatus for 5 to 180 minutes.

More preferably, it is for 15 to 180 minutes.

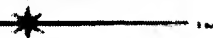
**【0053】**

気相処理後の金属化合物粒子粉末は、平均粒子径0.01～0.3  $\mu\text{m}$ 、BET比表面積値1.0～20  $\text{m}^2/\text{g}$ であり、疎水化度 $V_{90}$ 値は0.5 $\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、疎水化剤の脱着率は20%以上、脱着率評価後の疎水化度 $V_{90}$ 値は0.55 $\text{mg}/\text{m}^2$ を超える値を有している。

**【0053】**

The metallic-compound particle powders after gaseous-phase treatment are 0.01 to 0.3 micrometer of average particle diameter, and the BET-specific-surface-area 1.0-20 $\text{m}^2/\text{value g}$ .

It has below 0.5  $\text{mg}/\text{m}^2$  for the hydrophobization-degree  $V_{90}$  value, 20 % or more for the desorption rate of the hydrophobization agent, a value exceeding 0.55  $\text{mg}/\text{m}^2$  for the hydrophobization-degree  $V_{90}$  value after the desorption rate evaluation.

**【0054】**

気相処理後の加熱処理温度は160～250℃であり、好ましくは170～250℃であり、より好ましくは180～250℃である。

**【0054】**

The heat-processing temperature after gaseous-phase treatment is 160 - 250 degrees C.

Preferably it is 170 - 250 degrees C.

More preferably, it is 180 - 250 degrees C.

**【0055】**

気相処理後の加熱温度が160℃未満の場合、芯粒子粉末と疎水化剤との結合が不十分であり、疎水化剤の脱着率が高くなるため好ましくない。また、250℃を超える場合には、表面を被覆している疎水化剤が分解・変質する恐れがあるため好ましくない。

**【0055】**

When the heating temperature after gaseous-phase treatment is less than 160 degrees C, the connection with a core particle powder and the hydrophobization agent is inadequate.

It is not desirable in order that the desorption rate of the hydrophobization agent may become higher.

Moreover, when exceeding 250 degrees C, since there is a possibility that the hydrophobization agent which has coated the surface may degrade and deteriorate, it is not desirable.

**【0056】**

なお、金属酸化物粒子粉末及び金属含水酸化物粒子粉末の中には、ゲータイト粒子粉末のように高温で加熱することで脱水反応等を起こして変態・変質する化合物があるため、加熱処理温度は、芯粒子粉末が変質等を起こさない温度範囲を考慮すべきである。例えば、芯粒子粉末としてゲータイト粒子粉末を用いた場合には、160～200℃の温度範囲で加熱処理を行うことが好ましい。

**【0056】**

In addition, since dehydration reaction etc. is caused by heating at high temperature like a goethite particle powder and a transformation and the deteriorating compound are in a metallic-oxide particle powder and a metal-containing-hydroxide particle powder, heat-processing temperature should consider the temperature range from which a core particle powder does not start deterioration etc. For example, when a goethite particle powder is used as a core particle powder, it is desirable to perform heat processing by a 160 - 200-degree C temperature range.



**【0057】**

気相処理後の加熱処理の雰囲気は、空気が好ましく、加熱時間は5～180分が好ましく、より好ましくは10～180分、更に好ましくは15～180分である。

**【0057】**

As for the atmosphere of heat processing after gaseous-phase treatment, in-air is desirable, and 5-180 minutes of a heat time are desirable, more preferably, it is 10-180 minutes, more preferably, it is 15-180 minutes.

**【0058】**

次に、本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末を用いたゴム・樹脂組成物について述べる。

**【0058】**

Next, it describes the rubber and the resin composite using the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention.

**【0059】**

ゴム・樹脂組成物における構成基材としては、本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末と周知のゴム又は熱可塑性樹脂とともに、必要により、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、各種安定剤等の添加剤が配合される。

**【0059】**

As a composition base material in rubber and a resin composite, additive agents, such as a lubricating agent, a plasticizer, antioxidant, a ultraviolet absorber, and various stabilizers, are mixed if necessary with the rubber or the thermoplastic resin of the hydrophobized metallic-compound particle powder and common knowledge based on this invention.

**【0060】**

ゴム・樹脂組成物における疎水化された金属化合物粒子粉末の配合割合は、構成基材100重量部に対して0.5～200重量部の範囲で使うことができ、ゴム・樹脂組成物のハンドリングを考慮すれば、好ましくは1.0～150重量部、更に好ましくは2.5～100重量部である。

**【0060】**

If the mixture ratio of the hydrophobized metallic-compound particle powder in rubber and a resin composite can be used in 0.5 to 200 weight-parts to 100 weight-parts of composition base materials and handling of rubber and a resin composite is considered, preferably it is 1.0 to 150 weight-parts, more preferably, it is 2.5 to 100 weight-parts.

**【0061】****【0061】**



添加剤の量は、疎水化された金属化合物粒子粉末とゴム又樹脂との総和に対して50重量%以下であればよい。添加剤の含有量が50重量%を超える場合には、成形性が低下する。

**【0062】**

ゴム・樹脂組成物の分散性は、4又は5が好ましく、ブリード性は、3が好ましい。

**【0063】**

ゴム・樹脂組成物の製造法としては、ゴム又は樹脂原料と疎水化された金属化合物粒子粉末をあらかじめよく混合し、次に、混練機もしくは押出機を用いて加熱下で強いせん断作用を加えて、疎水化された金属化合物粒子粉末の凝集体を破壊し、ゴム又は樹脂中に疎水化された金属化合物粒子粉末を均一に分散させた後、目的に応じた形状に成形加工して使用する。

**【0064】**

次に、本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末を用いた磁性トナーについて述べる。

**【0065】**

磁性トナーは、磁性粒子粉末及び結着剤樹脂からなり、必要に応じて離型剤、着色剤、荷電制御

The quantity of an additive agent should just be 50 weight% or less to sum total with the metallic-compound particle powder, the rubber, and the resin which were hydrophobized.

When the content of an additive agent exceeds 50 weight%, fabricability falls.

**【0062】**

As for the dispersibility of rubber and a resin composite, 4 or 5 is desirable, and, as for a bleed property, 3 is desirable.

**【0063】**

As a production of rubber and a resin composite, it mixes beforehand rubber or a resin raw material, and the hydrophobized metallic-compound particle powder well, next, it destroys the aggregate of the metallic-compound particle powder which applied the strong shearing effect and was hydrophobized under heat using the kneader or the extruder, after distributing uniformly the metallic-compound particle powder hydrophobized in rubber or the resin, it forms and uses it for the shape according to the objective.

**【0064】**

Next, it describes the magnetic toner using the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention.

**【0065】**

A magnetic toner is made up of a magnetic particle powder and binder resin, it is sufficient to contain a die lubricant, the tincton, an

剤、その他の添加剤等を含有してもよい。本発明における磁性トナーとしては、磁性粒子粉末として本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末を用いる。

electric-charge controlling agent, another additive agent, etc. as required.

As a magnetic toner in this invention, it uses the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention as a magnetic particle powder.

**【0066】**

磁性トナーの平均粒子径は、3～15  $\mu\text{m}$ 、好ましくは5～12  $\mu\text{m}$ である。

**【0066】**

The average particle diameter of a magnetic toner is 3 to 15 micrometer, preferably it is 5 to 12 micrometer.

**【0067】**

結着剤樹脂と疎水化された金属化合物粒子粉末との割合は、疎水化された金属化合物粒子粉末100重量部に対して結着剤樹脂50～900重量部、好ましくは50～400重量部である。

**【0067】**

The ratio of the binder resin and the hydrophobized metallic-compound particle powder is 50 to 900 weight-parts of binder resin to 100 weight-parts of hydrophobized metallic-compound particle powders, preferably it is 50 to 400 weight-parts.

**【0068】**

結着剤樹脂としては、スチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル等のビニル系単量体を重合又は共重合したビニル系重合体が使用できる。上記スチレン単量体としては、例えばスチレン及びその置換体がある。上記アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等がある。

**【0068】**

As binder resin, it can use the vinyl polymer which polymerized or copolymerized vinylic monomers, such as styrene, an alkyl acrylate ester, and an alkyl methacrylate ester.

As the above-mentioned styrene monomer, styrene and its substitution product exist, for example.

As the above-mentioned alkyl-acrylate-ester monomer, there are acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, a butyl acrylate, etc., for example.

**【0069】**

上記共重合体は、スチレン系成

**【0069】**

As for the above-mentioned copolymer, it is

分を50～95重量%含むことが好ましい。

desirable to contain the styrene type component 50 to 95weight%.

**【0070】**

結着剤樹脂は、必要により、上記ビニル系重合体とともにポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を併用することができる。

**【0070】**

The binder resin can use together the polyester type resin, an epoxy resin, the polyurethane type resin, etc. with the above-mentioned vinyl polymer if necessary.

**【0071】**

磁性トナーの流動性は、流動性指数が70～100が好ましく、体積固有抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましい。

**【0071】**

The fluidity of a magnetic toner has a desirable fluidity index 70-100, and more than  $1.0 \times 10^{13}$  (OMEGA) and cm of a volume-resistivity value are desirable.

**【0072】**

磁性トナーの流動性指数の変化率は20.0%以下が好ましく、体積固有抵抗値の変化率は20.0%以下が好ましい。流動性指数の変化率及び体積固有抵抗値の変化率が20.0%を超える場合には、長期に亘って保存した場合には、トナーの特性が不安定となりやすい。

**【0072】**

As for the variation rate of the fluidity index of a magnetic toner, 20.0 % or less is desirable, and, as for the variation rate of a volume-resistivity value, 20.0 % or less is desirable.

The property of a toner tends to become unstable when it crosses long-term when the variation rate of a fluidity index and the variation rate of a volume-resistivity value exceed 20.0%, and preserved.

**【0073】**

磁性トナーの製造法としては、所定量の結着剤樹脂と所定量の疎水化された金属化合物粒子粉末とを混合、混練、粉碎による公知の方法によって行うことができる。具体的には、疎水化された金属化合物粒子粉末と結着剤樹脂とを、必要により更に離型剤、着色

**【0073】**

As a production of a magnetic toner, it can perform the binder resin of a predetermined amount, and the metallic-compound particle powder with which the predetermined amount was hydrophobized by the method of public knowledge by mixing, a mixing, and pulverization.

After fully mixing the blend which added further

剤、荷電制御剤、その他の添加剤等を添加した混合物を混合機により十分に混合した後、加熱混練機によって結着剤樹脂中に疎水化された金属化合物粒子粉末等を分散させ、次いで、冷却固化して樹脂混練物を得、該樹脂混練物を粉砕及び分級を行って所望の粒子サイズを有する磁性トナーを得ることができる。

the hydrophobized metallic-compound particle powder and the binder resin for a die lubricant, the tinction, the electric-charge controlling agent, the other additive agent, etc. if necessary specifically with a mixer, it distributes the metallic-compound particle powder hydrophobized in the binder resin by the heat kneader.

Subsequently, it cooling-solidifies and obtains a resin kneaded material, it can obtain the magnetic toner which performs pulverization and classification for this resin kneaded material, and has desired particle size.

**【0074】**

**【0074】**

**【発明の実施の形態】**

**[EMBODIMENT OF THE INVENTION]**

**【0075】**

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

**【0075】**

Typical Embodiment of this invention is as follows.

**【0076】**

芯粒子粉末及び疎水化された金属化合物粒子粉末の平均粒子径は、電子顕微鏡写真(×20,000)を縦方向、横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子約350個について定方向径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

**【0076】**

The average particle diameter of a core particle powder and the hydrophobized metallic-compound particle powder each measures a unidirectional particle diameter about 350 particles shown in the photograph which each enlarged the electron micrograph (\*20,000) to a vertical direction and lateral direction by 4 times, the average value showed.

**【0077】**

比表面積値はBET法により測定した値で示した。

**【0077】**

The value measured by BET method showed the specific-surface-area value.

**【0078】**

疎水化された金属化合物粒子粉末の粒子表面に被覆されているフルオロアルキルシラン又はアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物に含有されるSi量、中間被覆物によって被覆された芯粒子粉末の粒子表面に存在するAl量及びSi量のそれぞれの量は「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業(株)製)を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した。

**【0078】**

Each quantity of the amount of Si which it contains to the organosilane compound which it forms from the fluoro alkyl silane or alkoxysilane coated by the particle surface of the hydrophobized metallic-compound particle powder, the amount of Al which exists in the particle surface of the core particle powder coated with the middle coating, and the amount of Si uses "fluorescent-X-ray-analysis apparatus 3063M type" (made by Rigaku Industrial Corp.), it measured according to the "X-ray-fluorescence-analysis axiom" of JISK0119.

**【0079】**

芯粒子粉末及び疎水化された金属化合物粒子粉末の疎水化度は、「水蒸気吸着装置BELSORP18」(日本ベル(株)製)を用いて、25℃、相対湿度90%における粒子粉末の単位表面積当たりの水蒸気吸着量 $V_{90}$ 値( $\text{mg}/\text{m}^2$ )で示した。

**【0079】**

The water vapor adsorption-amount  $V_{90}$  value ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) per unit surface area of the particle powder in 25 degrees C and 90% relative humidity showed the hydrophobization degree of a core particle powder and the hydrophobized metallic-compound particle powder using "the water vapor absorber BELSORP18" (product made from Bell Of Japan).

**【0080】**

金属化合物粒子粉末の疎水化剤の脱着率は、下記の方法により求めた値で示した。脱着率が0に近いほど、粒子表面からの疎水化剤の脱離量が少ないことを示す。

**【0080】**

The value calculated by the following method showed the desorption rate of the hydrophobization agent of a metallic-compound particle powder.

It is shown that there are so few amounts of desorption of the hydrophobization agent from the particle surface that the desorption rate is close to 0.

**【0081】**

金属化合物粒子粉末3gとエタノール50mlとを50mlの三角フラスコに入れ、超音波分散機「SONOQUICK C10」(超音波工業(株)製)を用いて20分間超音波分散を行った後、10000rpmで15分間遠心分離を行い、上澄み液と固型部分とを分離した。

**【0081】**

It puts 3g of metallic-compound particle powders, and ethanol 50 ml into a 50 ml conical flask, after performing ultrasonic dispersion for 20 minutes using an ultrasonic disperser "SONOQUICK C10" (product made from Ultrasonic Industry), it performed the centrifugation for 15 minutes by 10000 rpm, and separated the supernatant fluid and the solid part.

**【0082】**

得られた固型部分とエタノール50mlを50mlの三角フラスコに入れ、上記と同様の操作を合計3回行った。

**【0082】**

It puts the solid part and obtained ethanol 50 ml into a 50 ml conical flask, it performed the operation similar to the above a total of 3 times.

**【0083】**

得られた固型部分を100℃で1時間乾燥させた後、金属化合物粒子粉末に含まれるケイ素の含有量(Si換算)を「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業(株)製)を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定し、下記式に従って求めた値を疎水化剤の脱着率とした。

**【0083】**

After drying the obtained solid part at 100 degrees C for 1 hour, it uses "fluorescent-X-ray-analysis apparatus 3063M type" (made by Rigaku Industrial Corp.) for the content (Si conversion) of the silicon contained in a metallic-compound particle powder, it measures according to the "X-ray-fluorescence-analysis axiom" of JISK0119, it made into the desorption rate of the hydrophobization agent the value calculated according to the following formula.

**【0084】**

疎水化剤の脱着率(%) =  $\{(W_a - W_e) / W_a\} \times 100$

W<sub>a</sub>: 金属化合物粒子粉末の疎水化剤被覆量(Si換算)

W<sub>e</sub>: 脱着テスト後の金属化合物

**【0084】**

Desorption percentage (%) =  $\{(W_a - W_e) / W_a\} \times 100$  of the hydrophobization agent

W<sub>a</sub>: The hydrophobization agent coated quantity of a metallic-compound particle powder

(Si conversion)

粒子粉末の疎水化剤被覆量(Si換算)

We: The hydrophobization agent coated quantity of the metallic-compound particle powder after the desorption test (Si conversion)

**【0085】**

脱着率評価後の疎水化度は、前記測定法によって脱着率を評価した後の粒子粉末について、「水蒸気吸着装置BELSORP18」(日本ベル(株)製)を用いて、25℃、相対湿度90%における粒子粉末の単位表面積当たりの水蒸気吸着量 $V_{90}$  値( $\text{mg}/\text{m}^2$ )で示した。

**【0085】**

The water vapor adsorption-amount  $V_{90}$  value ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) per unit surface area of the particle powder in 25 degrees C and 90% relative humidity showed the hydrophobization degree after the desorption rate evaluation about the particle powder after said measuring method evaluates the desorption rate using "the water vapor absorber BELSORP18" (product made from Bell Of Japan).

**【0086】**

樹脂組成物中への分散性は、得られた樹脂組成物表面における未分散の凝集粒子の個数を目視により判定し、5段階で評価した。5が最も分散状態が良いことを示す。

**【0086】**

It judges the dispersibility of the in of a resin composite, and the count of the flock which is not dispersed in the obtained resin-composite surface by visual-observation, it evaluated in five steps.

5 shows that dispersion state is the best.

**【0087】**

1:  $1\text{cm}^2$  当たりに50個以上  
 2:  $1\text{cm}^2$  当たりに10個以上50個未満  
 3:  $1\text{cm}^2$  当たりに5個以上10個未満

**【0087】**

1: 50 or more per  $1\text{cm}^2$   
 2: Ten to 50 per  $1\text{cm}^2$   
 3: Five to ten per  $1\text{cm}^2$

4:  $1\text{cm}^2$  当たりに1個以上5個未満  
 5: 未分散物認められず

4: 1-5 to per  $1\text{cm}^2$

5: Non-dispersed-material is not recognized.

**【0088】**

樹脂組成物のブリード性は、下記

**【0088】**

It required for the bleed property of a resin



の方法によって求めた。ブリード性が低いほど、脱離した疎水化剤のしみ出しが少なく、保存安定性に優れることを示す。

**【0089】**

金属化合物粒子粉末を練り込んだ樹脂組成物(縦1.5cm×横1.5cm×厚み1mm)を80℃で3日間加熱し、その時の樹脂組成物表面の処理剤等のにじみの程度を、触感によって3段階で評価した。3が最もブリード性が低いことを示す。

**【0090】**

1: 処理剤等の著しいにじみが認められる  
2: 処理剤等のにじみが若干認められる  
3: 処理剤等のにじみが認められず

**【0091】**

磁性トナーの流動性は、パウダテスト(商品名、ホソカワミクロン株式会社製)を用いて、安息角(度)、圧縮度(%)、スパチュラ角(度)、凝集度の各粉体特性値を測定し、該各測定値を同一基準の数値に置き換えた各々の指数を求め、各々の指数を合計した流動性指数で示した。流動性指数が100に近いほど、流動性が優れていることを意味する。

composite by the following method.

There is little oozing-out of the desorbed hydrophobization agent, and excelling in storage stability is shown, so that a bleed property is low.

**【0089】**

It heats the resin composite (longitudinal 1.5cm \* transversal 1.5cm \* thickness of 1 mm) which kneaded the metallic-compound particle powder for three days at 80 degrees C, tactile sense evaluated the degree of bleedings, such as a processing agent on the surface of a resin composite at that time, in three steps.

3 shows that a bleed property is the lowest.

**【0090】**

1: Remarkable bleedings, such as a processing agent, are observed.

2: Bleedings, such as a processing agent, are observed a little.

3: Bleedings, such as a processing agent, are not observed.

**【0091】**

The fluidity of a magnetic toner measures a repose angle (degree), condensation (%), a spatula angle (degree), and each fine particle property value of an aggregation degree using a powder tester (a brand name, Hosokawa-Micron incorporated company make), it required for each index which transposed each of this measured value to the numerical value of the same reference standard, and the fluidity index which totaled each index showed.

It means that the fluidity is excellent, so that a fluidity index is close to 100.

**[0092]**

磁性トナーの流動性指数の変化率は、試料粒子粉末を25℃、相対湿度60%の雰囲気下1週間静置した後、前述の流動性の評価法と同様にして流動性指数を求め、静置前後の流動性指数を用いて下記式に従って求めた値を磁性トナーの流動性指数の変化率とした。流動性指数の変化率が小さいほど、長期に亘って磁性トナーの流動性が維持されていることを示す。

**[0092]**

The variation rate of the fluidity index of a magnetic toner made the value which required for the fluidity index like the above-mentioned fluid appraisal method, and was calculated according to the following formula using the fluidity index before and behind still-standing the variation rate of the fluidity index of a magnetic toner, after standing the sample particle powder one week of atmospheres of 25 degrees C and 60% relative humidity.

It is shown that cross long-term and the fluidity of a magnetic toner is maintained, so that the variation rate of a fluidity index is small.

**[0093]**

流動性指数の変化率(%) =  $\{(Fa - Fe) / Fa\} \times 100$

Fa: 磁性トナーの流動性指数

Fe: 25℃、相対湿度60%の雰囲気下1週間静置後の磁性トナーの流動性指数

**[0093]**

Variation-rate (%) =  $\{(Fa - Fe) / Fa\} \times 100$  of a fluidity index

Fa: The fluidity index of a magnetic toner

Fe: The fluidity index of the magnetic toner after 25 degrees C and the one week still-standing of atmospheres of 60% relative humidity

**[0094]**

磁性トナーの体積固有抵抗値は、まず、粒子粉末0.5gを測り取り、KBr錠剤成形器(株式会社島津製作所製)を用いて、140Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形を行い、円柱状の被測定試料を作製した。

**[0094]**

First, the volume-resistivity value of a magnetic toner measured 0.5g of particle powders, performed compaction by the pressure of 140Kg/cm<sup>2</sup> using the KBr tablet molding machine (Made by Shimadzu), and produced the cylinder shaped measured constant sample.

**[0095]****[0095]**



次いで、被測定試料を温度25℃、相対湿度60%環境下に12時間以上暴露した後、この被測定試料をステンレス電極の間にセットし、ホイートストンブリッジ(TYPE2768 横河北辰電気株式会社製)で15Vの電圧を印加して抵抗値 $R(\Omega)$ を測定した。

Subsequently, after exposing a measured constant sample to the temperature of 25 degrees C, and 60% environment relative humidity for 12 hours or more, it sets this measured constant sample between stainless steel electrode, it impressed the voltage of 15V by the Wheatstone bridge (made by TYPE2768 Yokokawa Hokushin electricity incorporated company), and measured resistance value  $R(\Omega)$ .

**【0096】**

次いで、被測定(円柱状)試料の上面の面積 $A(\text{cm}^2)$ と厚み $t(\text{cm})$ を測定し、次式にそれぞれの測定値を挿入して、体積固有抵抗値 $(\Omega \cdot \text{cm})$ を求めた。

**【0096】**

Subsequently, it measures the area  $A(\text{cm}^2)$  of the upperside of the sample measured (cylinder shaped), and thickness  $t(\text{cm})$ , it inserts each measured value in following Formula, it calculated the volume-resistivity value  $(\Omega \cdot \text{cm})$ .

**【0097】**

体積固有抵抗値 $(\Omega \cdot \text{cm}) = R \times (A/t)$

**【0097】**

Volume-resistivity value  $(\Omega \cdot \text{cm}) = R \times (A/t)$

**【0098】**

磁性トナーの体積固有抵抗値の変化率は、試料粒子粉末を25℃、相対湿度60%の雰囲気下1週間静置した後、前述の体積固有抵抗値の測定法と同様にして体積固有抵抗値を求め、静置前後の体積固有抵抗値を用いて下記式に従って求めた値を磁性トナーの体積固有抵抗値の変化率とした。体積固有抵抗値の変化率が小さいほど、長期に亘って体積固有抵抗値が維持されていること

**【0098】**

The variation rate of the volume-resistivity value of a magnetic toner made the value which calculated the volume-resistivity value like the measuring method of the above-mentioned volume-resistivity value, and was calculated according to the following formula using the volume-resistivity value before and behind still-standing the variation rate of the volume-resistivity value of a magnetic toner, after standing the sample particle powder one week of atmospheres of 25 degrees C and 60% relative humidity.



を示す。

It is shown that cross long-term and the volume-resistivity value is maintained, so that the variation rate of a volume-resistivity value is small.

**【0099】**

体積固有抵抗値の変化率(%) =  $\{(Ra-Re)/Ra\} \times 100$

Ra: 磁性トナーの体積固有抵抗値

Re: 25°C、相対湿度60%の雰囲気下1週間静置後の磁性トナーの体積固有抵抗値

**[0099]**

Variation-rate (%) =  $\{(Ra-Re)/Ra\} \times 100$  of a volume-resistivity value

Ra: The volume-resistivity value of a magnetic toner

Re: 25 degrees C, the volume-resistivity value of the magnetic toner after the one week still-standing of atmospheres of 60% relative humidity

**【0100】**

磁性トナーにおける金属化合物粒子粉末の結着剤樹脂への分散性は、得られた磁性トナー粒子の断面を光学顕微鏡(オリンパス光学工業社製、BH-2)を用いて撮影し、得られた顕微鏡写真(×200倍)における未分散の凝集粒子の個数を計数することにより判定し、5段階で評価した。5が最も分散状態が良い事を示す。

1: 0.25mm<sup>2</sup> 当たらに50個以上。

2: 0.25mm<sup>2</sup> 当たらに10個以上50個未満。

3: 0.25mm<sup>2</sup> 当たらに5個以上10個未満。

4: 0.25mm<sup>2</sup> 当たらに1個以上5個未満。

5: 未分散物認められず。

**[0100]**

The dispersibility to the binder resin of the metallic-compound particle powder in a magnetic toner images the cross section of the obtained magnetic toner particles using a light microscope (the Olympus Optical Co., Ltd. make, BH-2), it judges by counting the count of the flock which is not dispersed in the obtained microscope picture (\*200 time), it evaluated in five steps.

5 shows that dispersion state is the best.

1: 50 or more per 0.25 mm<sup>2</sup>

2: Ten to 50 per 0.25 mm<sup>2</sup>

3: Five to ten per 0.25 mm<sup>2</sup>

4: 1-5 to per 0.25 mm<sup>2</sup>.

5: Non-dispersed-material is not recognized.

**[0101]**

<疎水化された金属化合物粒子粉末の製造> 球状マグネタイト粒子粉末 (粒子形状: 球状、平均粒子径  $0.17\ \mu\text{m}$ 、BET比表面積値  $15.1\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度  $V_{90}$  値  $0.95\text{mg}/\text{m}^2$ ) 500gを窒素封入した金属製の回転炉に入れ、2rpmの速度で回転させながら、 $100^\circ\text{C}$ に昇温させた。その後、疎水化剤であるメチルトリエトキシシラン 50g (球状マグネタイト粒子粉末 100重量部に対して10重量部に相当) を  $1\text{g}/\text{min}$  の速度で回転炉内に導入し、気化したメチルトリエトキシシランと球状マグネタイト粒子粉末とを接触・反応させた。

**[0102]**

メチルトリエトキシシランを全量導入し、更に30分間温度を維持した後冷却し、気相処理された球状マグネタイト粒子粉末を取り出した。得られた球状マグネタイト粒子粉末の平均粒子径は  $0.17\ \mu\text{m}$ 、BET比表面積値は  $8.3\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度  $V_{90}$  値は  $0.22\text{mg}/\text{m}^2$ 、疎水化剤の脱着率は34.7%、脱着率評価後の  $V_{90}$  値は  $0.69\text{mg}/\text{m}^2$  であった。

**[0101]**

<Manufacture of the hydrophobized metallic-compound particle powder>

It puts 500g (particle shape: spherical,  $0.17\ \mu\text{m}$  of average particle diameter, BET-specific-surface-area value  $15.1\text{m}^2/\text{g}$ , hydrophobization-degree  $V_{90}$  value  $0.95\text{mg}/\text{m}^2$ ) of spherical magnetite particle powders into the metal rotary furnace which carried out the nitrogen seal, it let  $100^\circ\text{C}$  temperature\_raise, making it rotate at the speed of 2 rpm.

After that, it introduces the methyl triethoxysilane 50g (equivalent to 10 weight-parts to 100 weight-parts of spherical magnetite particle powders) which is the hydrophobization agent in a rotary furnace at the speed of  $1\text{g}/\text{min}$ , it let the vaporized methyl triethoxysilane and the vaporized spherical magnetite particle powder contact and react.

**[0102]**

It carries out the whole-quantity introduction of the methyl triethoxysilane, it cools, after maintaining temperature for 30 more minutes, it took out the spherical magnetite particle powder by which gaseous-phase treatment was carried out.

The average particle diameter of the obtained spherical magnetite particle powder was  $0.17\ \mu\text{m}$ , and BET-specific-surface-area value was  $8.3\text{m}^2/\text{g}$ , and hydrophobization-degree  $V_{90}$  value was  $0.22\text{mg}/\text{m}^2$ , and the desorption rate of the hydrophobization agent was 34.7%, and the  $V_{90}$



value after the desorption rate evaluation was  $0.69 \text{ mg/m}^2$ .

**[0103]**

次いで、得られた球状マグネタイト粒子粉末450gを大型るつぼに入れ、電気炉を用いて200℃で60分間加熱処理を行った後、室温まで冷却し、メチルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物によって被覆されている疎水化された球状マグネタイト粒子粉末を得た。得られた疎水化された球状マグネタイト粒子粉末の平均粒子径は $0.17 \mu\text{m}$ 、BET比表面積値は $9.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、疎水化度 $V_{90}$ 値は $0.16 \text{ mg/m}^2$ 、脱着率は2.0%、脱着率評価後の $V_{90}$ 値は $0.18 \text{ mg/m}^2$ であった。

**[0103]**

Subsequently, it puts 450g of obtained spherical magnetite particle powders into a large sized crucible, after performing heat processing for 60 minutes at 200 degrees C using an electric furnace, it cools to room temperature, it obtained the hydrophobized spherical magnetite particle powder which is coated with the organosilane compound which it forms from a methyl triethoxysilane.

The average particle diameter of the obtained spherical magnetite particle powder hydrophobized was 0.17 micrometer, and BET-specific-surface-area value was  $9.1 \text{ m}^2/\text{g}$ , and a hydrophobization-degree  $V_{90}$  value was  $0.16 \text{ mg/m}^2$ , and the desorption rate was 2.0%, and the  $V_{90}$  value after the desorption rate evaluation was  $0.18 \text{ mg/m}^2$ .

**[0104]**

<使用例1:疎水化された金属化合物粒子粉末を用いた樹脂組成物の製造>上記で得られた疎水化された球状マグネタイト粒子粉末1.5gとポリ塩化ビニル樹脂粉末103EP8D(日本ゼオン(株)製)48.5gとを秤量し、これらを100ccポリビーカーに入れ、スパチュラで良く混合して混合粉末を得た。

**[0104]**

Example 1 of < use: Manufacture of the resin composite using the hydrophobized metallic-compound particle powder >

It measured 1.5g of hydrophobized spherical magnetite particle powders and 48.5g of polyvinyl-chloride-resin powder 103EP8D (product made from Nippon Zeon) which were obtained above, it puts these into a 100cc poly beaker, it mixed well by the spatula and obtained mixed-powder.

**[0105]**

得られた混合粉末にステアリン酸

**[0105]**

It added 0.5g of calcium stearate to the



カルシウムを0.5g加えて混合し、160℃に加熱した熱間ロールのクリアランスを0.2mmに設定した後、上記混合粉末を少しづつロールにて練り込んで樹脂組成物が一体となるまで混練を続けた後、樹脂組成物をロールから剥離して樹脂組成物原料として用いた。

obtained mixed-powder, and mixed it, after setting the clearance of the hot roll heated at 160 degrees C as 0.2 mm, it kneaded the above-mentioned mixed-powder with the roll little by little, and continued the mixing until the resin composite was combined well. After that, it exfoliated the resin composite from the roll and used it as a resin-composite raw material.

#### 【0106】

表面研磨されたステンレス板の間に上記樹脂組成物を挟んで180℃に加熱したホットプレス内に入れ、1トン/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形して厚さ1mmの樹脂組成物を得た。

#### 【0106】

It sandwiched the above-mentioned resin composite between the stainless plates which surface was polished, and put in the hot press which was heated at 180 degrees C, it formed by pressure of 1t /cm<sup>2</sup>, and obtained the resin composite with thickness 1 mm.

#### 【0107】

樹脂組成物中の疎水化された球状マグネタイト粒子粉末の分散性は5であり、樹脂組成物のブリード性は3であった。

#### 【0107】

The dispersibility of the hydrophobized spherical magnetite particle powder in a resin composite was 5.

The bleed property of a resin composite was 3.

#### 【0108】

<使用例2:疎水化された金属化合物粒子粉末を含む磁性トナーの製造>上記で得られた疎水化された球状マグネタイト粒子粉末400g、スチレン-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合樹脂540g(分子量130,000、スチレン/ブチルアクリレート/メチルメタクリレート=82.0/16.5/1.5)、ポリプロピレンワックス60g(分子量3,000)及び帯電制

#### 【0108】

Example 2 of < use: Manufacture of the magnetic toner containing the hydrophobized metallic-compound particle powder >

It supplies 400g of hydrophobized spherical magnetite particle powders which were obtained above, 540g (molecular weight 130,000, styrene / butylacrylate / methylmethacrylate =82.0/16.5/1.5) of styrene-butylacrylate-methylmethacrylate-polymerized resins, the polypropylene wax 60g (molecular weight 3,000), and 15g of electrical

御剤15gをヘンシェルミキサーに投入し、槽内温度60℃において15分間攪拌混合を行った。得られた混合粉体を連続型二軸混練機(T-1)で140℃において熔融混練を行い、得られた混練物を空气中で冷却、粗粉碎、微粉碎した後、分級し、磁性トナーを得た。

charging controlling agents to a Henschel mixer, in the degree of tank inside temperature of 60 degrees C, it performed the stirring-mixing for 15 minutes.

In air, cooling and after rough-pulverizing and pulverizing, it classifies the kneaded material obtained by performing melt-kneading in 140 degrees C with the continuous type biaxial kneader (T-1) in the obtained mixing fine particle, it obtained the magnetic toner.

**[0109]**

得られた磁性トナーの特性は、平均粒子径は $9.9\mu\text{m}$ 、分散性は5、流動性指数は73、体積固有抵抗値は $1.2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、流動性指数の変化率は14%、体積固有抵抗値の変化率は12.8%であった。

**[0109]**

The property of the obtained magnetic toner was

9.9 micrometer for average particle diameter, 5 for dispersibility, 73 for fluidity index,  $1.2 \times 10^{14}$  (OMEGA) cm for volume-resistivity value, 14% for the variation rate of fluidity index, 12.8% for the variation rate of a volume-resistivity value.

**[0110]****【作用】**

本発明において重要な点は、金属酸化物粒子粉末又は金属含水酸化物粒子粉末と気化させたフルオロアルキルシラン及び／又はアルコキシシランからなる疎水化剤を50～150℃の温度範囲で気相処理し、次いで、160～250℃の温度範囲で加熱処理した場合には、疎水化度が水蒸気吸着量 $V_{90}$ 値で $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であり、脱着率評価後の疎水化度 $V_{90}$ 値が $0.55\text{g}/\text{m}^2$ 以下である疎水化された金属化合物粒子粉末を

**[0110]****[OPERATION]**

An in this invention important point of view carries out gaseous-phase treatment of the hydrophobization agent which is made up of a metallic-oxide particle powder or a metal-containing-hydroxide particle powder, a vaporized fluoro alkyl silane, and/or an alkoxysilane by a 50 - 150-degree C temperature range, subsequently, when it heat-processes by a 160 - 250-degree C temperature range, a hydrophobization degree is below  $0.5\text{mg}/\text{m}^2$  in a water vapor adsorption-amount  $V_{90}$  value.

The hydrophobization-degree  $V_{90}$  value after





得ることができ、該疎水化された金属化合物粒子粉末は、優れた疎水性を有するとともに、疎水化剤が粒子表面から脱離しにくいという事実である。

the desorption rate evaluation can obtain the hydrophobized metallic-compound particle powder which is below  $0.55 \text{ g/m}^2$ , and this hydrophobized metallic-compound particle powder is the fact of being hard to desorb the hydrophobization agent from the particle surface while having the outstanding hydrophobic property.

**【0111】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末が優れた疎水性を有する理由として、本発明者は、分子鎖の短い疎水化剤を用いて気相処理することにより、芯粒子粉末が凝集体を形成している場合でも、粒子と粒子の間隙から気化した疎水化剤が進入することができ、芯粒子粉末の粒子表面に疎水化剤を均一に被覆することができることによるものと考えている。

**【0111】**

Even when the core particle powder forms the aggregate by carrying out gaseous-phase treatment, using the short hydrophobization agent of a molecular chain as a reason for having the hydrophobic property excellent in the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention, this inventor could go the hydrophobization agent vaporized from the space of particles and particles, and thinks that it is because the hydrophobization agent can be uniformly coated on the particle surface of a core particle powder.

**【0112】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末の粒子表面から脱離する疎水化剤が少ない理由について、本発明者は、気相処理後に加熱処理することにより、金属化合物粒子が含有している金属元素と疎水化剤が有しているアルコキシ基との間で形成される、メタロシロキサン結合( $\equiv \text{Si-O-M}$  (但し、Mは金属化合物粒子中の金属原子である。))が、促進されることにより、疎水化剤から

**【0112】**

When this inventor heat-processes after gaseous-phase treatment about a reason with few hydrophobization agents which it desorbs from the particle surface of the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention, it is the metallo siloxane bond (IDENTICAL-TOSi-O-M) formed between the metallic element which metallic-compound particles contain, and the alkoxy group which the hydrophobization agent has.

It thinks for the organosilane compound which it forms from the hydrophobization agent to

生成するオルガノシラン化合物が金属化合物粒子粉末の粒子表面に強固に結合するためと考えている。

connect with the particle surface of a metallic-compound particle powder firmly by promoting (however, M is a metal atom in metallic-compound particles).

**[0113]**

必要により、芯粒子粉末の粒子表面を中間被覆層によって被覆した場合に、疎水化剤の脱離が低減される理由については未だ不明であるが、本発明者は、上述のように金属化合物粒子粉末が含有している金属元素と疎水化剤が有しているアルコキシ基との間でメタロシロキサン結合が形成される際に、粒子表面にSiやAlが存在することにより、メタロシロキサン結合がより容易に生じるためではないかと考えている。

**[0113]**

If necessary, when the particle surface of a core particle powder is coated with a middle coating layer, about the reason desorption of the hydrophobization agent is reduced, it is still unknown.

However, this inventor thinks that it is for a metallo siloxane bond to arise more easily, when a metallo siloxane bond is formed between the metallic element which the metallic-compound particle powder contains as mentioned above, and the alkoxy group which the hydrophobization agent has, and Si and Al exist in the particle surface.

**[0114]****【実施例】**

次に、実施例及び比較例を挙げる。

**[0114]****[EXAMPLES]**

Next, it gives an Example and Comparative Example.

**[0115]**

芯粒子1～4

芯粒子粉末として、表1に示す特性を有する金属酸化物粒子粉末及び金属含水酸化物粒子粉末を準備した。

**[0115]**

Core particles 1-4

It provided the metallic-oxide particle powder and metal-containing-hydroxide particle powder which have the property shown in Table 1 as core particle powders.

**[0116]****【表1】****[0116]****[TABLE 1]**

芯粒子	金属氧化物粒子粉末及び金属含水酸化物粒子粉末の特性				
	種類	粒子形状	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	疎水化度 V <sub>90</sub> 値 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
芯粒子1	マグネタイト粒子	球状	0.21	10.8	0.96
#2	ヘマタイト粒子	粒状	0.10	14.2	0.68
#3	ゲータイト粒子	針状	0.25	69.8	1.56
#4	酸化スズ粒子	粒状	0.07	73.6	0.63

芯粒子: Core particle

金属酸化物粒子粉末及び金属含水酸化物粒子粉末の特性: Property of metallic-oxide particle powder and metal-containing-hydroxide particle powder

種類: Type

粒子形状: Particle shape

平均粒子径: Particle size

BET 比表面積値: BET-specific-surface-area value

疎水化度 V<sub>90</sub> 値: Hydrophobization-degree V<sub>90</sub> value

マグネタイト粒子: Magnetite particle

ヘマタイト粒子: Hematite particle

ゲータイト粒子: Goethite particle

酸化スズ粒子: Tin oxide

球状: Spherical shape

粒上: Grain shape

針状: Acicular shape

#### 【0117】

< 中間被覆物による金属化合物  
粒子粉末の被覆 >

芯粒子5

球状マグネタイト粒子粉末(芯粒子1) 20kgを、純水150lに攪拌機を用いて邂逅し、さらにホモミクラインミル(特殊機化工業(株)製)を3回通して球状マグネタイト粒子粉末のスラリーを得た。

#### 【0117】

<The metallic-compound particle powder by the middle coating is coated.>

Core particles 5

It mixed 20kg of spherical magnetite particle powders (core particles 1) to purified water 150l using an agitator. Furthermore, it let the mixture go through the homo-mix line mill (made by Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) 3 times, and obtained the slurry of a spherical magnetite

particle powder.

**[0118]**

得られた球状マグネタイト粒子粉末のスラリーのpH値を4.0に調整し、該スラリーに水を加えてスラリーの濃度を98g/lにした。次いで、該スラリーから150lを抜き取り、攪拌しながら60℃まで加熱した。

**[0118]**

It adjusts pH value of the slurry of the obtained spherical magnetite particle powder to 4.0, it added water to this slurry and made concentration of a slurry into 98 g/l. Subsequently, it heated to 60 degrees C, sampling and stirring 150l. from this slurry.

**[0119]**

このスラリーに1.0mol/lの硫酸アルミニウム溶液2722ml(球状マグネタイト粒子粉末に対してAl換算で1.0重量%に相当する)を加え、30分間保持した後、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH値を7.5に調整した。

**[0119]**

After adding 2722 ml (it amounts to 1.0weight% by Al conversion to a spherical magnetite particle powder) of 1.0 mol/l aluminium sulfate solutions to this slurry and maintaining for 30 minutes, it adjusted pH value to 7.5 using the sodium-hydroxide aqueous solution.

**[0120]**

続いてこのスラリー中に3号水ガラス254g(球状マグネタイト粒子粉末に対してSiO<sub>2</sub>換算で0.5重量%に相当する)を加え30分間熟成した後、酢酸を用いてpH値を7.5に調整した。この状態で30分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がアルミニウムの水酸化物及びケイ素の酸化物により被覆されている球状マグネタイト粒子粉末を得た。

**[0120]**

Then, after adding 254g (it amounts to 0.5weight% by SiO<sub>2</sub> conversion to a spherical magnetite particle powder) of 3 water glass into this slurry and maturing for 30 minutes, it adjusted pH value to 7.5 using the acetic acid. After maintaining for 30 minutes in this state, it obtained the spherical magnetite particle powder with which it filtrates, rinses, dries, and pulverizes and by which the particle surface is coated with the hydroxide of aluminum, and the oxide of a silicon.

**[0121]**

この時の主要製造条件及び得られた球状マグネタイト粒子粉末の

**[0121]**

The main manufacture conditions at this time and the acquired properties of several of a

諸特性を表2に示す。

spherical magnetite particle powder are shown in Table 2.

**[0122]**

芯粒子6～8

芯粒子粉末の種類、添加物の種類及び添加量を種々変化させた以外は前記芯粒子5と同様にして中間被覆物によって被覆された芯粒子6～8を得た。

**[0122]**

Core particles 6-8

It obtained said core particle 5 and the core particles 6-8 similarly coated with the middle coating except having changed various the kind of core particle powder, kinds of additive, and additional amounts.

**[0123]**

この時の主要製造条件及び得られた芯粒子粉末の諸特性を表2に示す。

**[0123]**

The main manufacture conditions at this time and the acquired properties of several of a core particle powder are shown in Table 2.

**[0124]**

尚、表面処理工程における被覆物の種類のうち、Aはアルミニウムの水酸化物を表し、Sはケイ素の酸化物を示す。

**[0124]**

In addition, A expresses the hydroxide of aluminum among the kinds of coating in a surface-treatment process, s shows the oxide of a silicon.

**[0125]**

**[0125]**

**[表2]**

**[TABLE 2]**

芯粒子	芯粒子の種類	表面処理工程						表面処理済芯粒子粉末の特性		
		添加物			中間被覆物			平均	BET比	疎水化度
		種類	換算元素	量 (重量%)	種類	換算元素	量 (重量%)	粒子径 ( $\mu m$ )	表面積値 ( $m^2/g$ )	$V_{90}$ 値 ( $mg/m^2$ )
芯粒子5	芯粒子1	硫酸アルミニウム 3号水ガラス	Al SiO <sub>2</sub>	1.0 0.5	A S	Al SiO <sub>2</sub>	0.98 0.49	0.21	11.7	1.05
#6	#2	アルミン酸ナトリウム 3号水ガラス	Al SiO <sub>2</sub>	2.0 1.0	A S	Al SiO <sub>2</sub>	1.92 0.96	0.10	15.6	0.78
#7	#3	酢酸アルミニウム	Al	5.0	A	Al	4.75	0.25	68.3	1.74
#8	#4	3号水ガラス	SiO <sub>2</sub>	2.0	S	SiO <sub>2</sub>	1.94	0.07	71.6	0.68

芯粒子: Core particle

芯粒子の種類: Type of core particle

表面処理工程: Surface-treatment process

添加物: Additive

中間被覆物: Middle coating

種類: Type

換算元素: Conversion element

量(重量%): QTY (weight %)

表面処理済芯粒子粉末の特性: Property of core particle powder to which the surface-treatment process is executed.

平均粒子径: Particle size

BET 比表面積値: BET-specific-surface-area value

疎水化度 V90 値: Hydrophobization-degree V90 value

硫酸アルミニウム: Aluminium sulfate solution

3号水ガラス: 3 water glass

アルミン酸ナトリウム: Sodium aluminate

#### 【0126】

<気相処理>

被処理粒子1～13

芯粒子粉末の種類、疎水化剤の種類、疎水化剤の導入量、気相処理の温度、疎水化剤の導入速度及び導入時間を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして被処理粒子1～13を得た。

#### 【0126】

<Gaseous-phase treatment>

Processed particles 1-13

It obtained the processed particles 1-13 like said Embodiment except having changed various the kind of core particle powder, the kind of hydrophobization agent, the amount of introduction of the hydrophobization agent, the temperature of gaseous-phase treatment, introduction speed of the hydrophobization agent, and introductory time.

#### 【0127】

この時の主要製造条件を表3に、得られた被処理粒子粉末の諸特性を表4に示す。

#### 【0127】

The properties of several of the processed particle powder obtained in Table 3 in the main manufacture conditions at this time are shown in Table 4.

#### 【0128】

#### 【0128】



【表3】

[TABLE 3]

被処理粒子	芯粒子の種類	気相処理工程						
		疎水化剤			気相処理			
		種類	炭素数	導入量 (重量部)	温度 (℃)	導入速度 (g/分)	導入時間 (分)	導入後の 保持時間 (分)
被処理粒子1	芯粒子1	メチルトリメトキシシラン	1	5.0	100	1.0	25	30
" 2	" 2	メチルトリエトキシシラン	1	10.0	100	1.0	50	30
" 3	" 3	トリフルオロプロピルトリメトキシシラン	3	20.0	120	2.5	40	30
" 4	" 4	トリフルオロプロピルトリメトキシシラン	3	10.0	130	2.0	25	30
" 5	" 5	トリフルオロプロピルトリメトキシシラン	3	40.0	120	2.0	100	30
" 6	" 6	トリフルオロプロピルトリメトキシシラン	3	5.0	100	0.5	50	30
" 7	" 7	フェニルトリメトキシシラン	6	10.0	100	0.5	100	30
" 8	" 8	イソブチルトリメトキシシラン	4	20.0	100	2.0	50	30
" 9	" 1	—	—	—	—	—	—	—
" 10	" 1	メチルトリメトキシシラン	1	10.0	40	1.0	50	30
" 11	" 1	メチルトリメトキシシラン	1	10.0	350	1.0	50	30
" 12	" 1	メチルトリメトキシシラン	1	0.1	100	0.1	5	30
" 13	" 1	メチルハイドロジェンポリシロキサン	—	5.0	100	0.5	50	30

被処理粒子: Processed particles

芯粒子の種類: Type of core particle

気相処理工程: Gaseous-phase treatment process

疎水化剤: Hydrophobization agent

種類: Type

炭素数: Carbon number

導入量(重量部): Amount of introduction (weight part)

気相処理: Gaseous-phase treatment

温度: temperature

導入速度: Introduction speed

導入時間: Introductory time

導入後の保持時間: Retention time after introduction

分: Minute

芯粒子: Core particle

メチルトリメトキシシラン: Methyl trimethoxysilane

メチルトリエトキシシラン: Methyl triethoxysilane

トリフルオロプロピルトリメトキシシラン: Trifluoro propyl trimethoxysilane

フェニルトリメトキシシラン: Phenyl triethoxysilane

イソブチルトリメトキシシラン: Isobutyl trimethoxysilane

メチルハイドロジェンポリシロキサン: Methyl hydrogen polysiloxane

[0129]

[0129]

[表4]

[TABLE 4]

被処理粒子	気相処理済被処理粒子粉末の特性					
	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	被覆量 (Si換算) (重量%)	疎水化度 $V_{90}$ 値 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	脱着率 (%)	脱着率評価後の 疎水化度 $V_{90}$ 値 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
被処理粒子1	0.21	7.2	0.97	0.25	21.3	0.65
" 2	0.10	10.1	1.42	0.24	24.6	0.66
" 3	0.25	21.6	2.13	0.28	28.6	0.71
" 4	0.07	27.6	1.15	0.25	27.3	0.62
" 5	0.21	3.8	3.44	0.21	22.6	0.73
" 6	0.10	8.6	0.60	0.23	21.8	0.62
" 7	0.25	35.5	1.25	0.20	10.3	0.82
" 8	0.07	39.6	2.60	0.21	10.8	0.63
" 9	0.21	10.8	—	0.95	—	1.03
" 10	0.21	9.1	0.08	0.53	43.2	0.98
" 11	0.21	8.8	1.66	0.85	31.2	0.89
" 12	0.21	10.0	0.02	0.87	30.6	0.73
" 13	0.21	2.4	2.11	0.31	34.6	0.63

被処理粒子: Processed particles

気相処理済芯粒子粉末の特性: Property of core particle powder to which the gaseous-phase treatment process is executed.

平均粒子径: Particle size

BET 比表面積値: BET-specific-surface-area value

被覆量 (Si 換算)(重量 %): hydrophobization agent coated quantity (Si conversion)(weight %)

疎水化度  $V_{90}$  値: Hydrophobization-degree  $V_{90}$  value

脱着率: Desorption rate

脱着率評価後の疎水化度  $V_{90}$  値: Hydrophobization-degree  $V_{90}$  value after desorption rate evaluation

[0130]

[0130]

&lt;気相処理後の加熱処理&gt;

&lt;Heat processing after gaseous-phase treatment&gt;

実施例1～8、比較例1～9

Example 1-8, Comparative Example 1-9

被処理粒子粉末の種類、加熱処理の温度及び時間を種々変化さ

It obtained the metallic-compound particle





せた以外は前記発明の実施の形態と同様にして疎水化された金属化合物粒子粉末を得た。

powder hydrophobized like said Embodiment except having changed various temperature and time of the kind of processed particle powder, and heat processing.

# [0131]

この時の主要製造条件及び得られた疎水化された金属化合物粒子粉末の諸特性を表5及び表6に示す。

# [0131]

The main manufacture conditions at this time and the acquired properties of several of a metallic-compound particle powder which were hydrophobized are shown in Table 5 and 6.

# [0132]

# [0132]

【表5】

[TABLE 5]

実施例	被処理粒子の種類	疎水化された金属化合物粒子粉末の製造		疎水化された金属化合物粒子粉末の特性					
		加熱処理		平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	被覆量 (Si換算) (重量%)	疎水化度 $V_{90}$ 値 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	脱着率 (%)	脱着率係数 の疎水化度 $V_{90}$ 値 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
		温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 ( $\text{min}$ )						
実施例1	被処理粒子1	200	60	0.21	7.6	0.98	0.15	6.8	0.16
" 2	" 2	230	60	0.10	10.1	1.43	0.17	7.1	0.19
" 3	" 3	210	45	0.25	25.2	2.13	0.18	7.7	0.18
" 4	" 4	180	60	0.07	29.6	1.15	0.17	8.0	0.18
" 5	" 5	200	45	0.21	6.1	3.42	0.10	4.6	0.11
" 6	" 6	220	30	0.10	9.1	0.60	0.03	3.2	0.10
" 7	" 7	210	60	0.25	41.2	1.24	0.12	1.6	0.13
" 8	" 8	180	60	0.07	49.8	2.61	0.08	0.8	0.09

実施例: Example

被処理粒子の種類: Type of processed particles

被処理粒子: Processed particles

疎水化された金属化合物粒子粉末の製造: Manufacture of the hydrophobized metallic-compound particle powder

加熱処理: Heat processing

温度: Temperature

時間: Time

疎水化された金属化合物粒子粉末の特性: Property of the hydrophobized metallic-compound particle powder

平均粒子径: Particle size

BET 比表面積値: BET-specific-surface-area value

被覆量 (Si 換算)(重量 %): Hydrophobization agent coated quantity (Si conversion)(weight %)

疎水化度 V90 値: Hydrophobization-degree V90 value

脱着率: Desorption rate

脱着率評価後の疎水化度 V90 値: Hydrophobization-degree V90 value after desorption rate evaluation

【0133】

【0133】

【表6】

【TABLE 6】

比較例	被処理粒子 の種類	疎水化された金属化合物粒子粉末の製造		疎水化された金属化合物粒子粉末の特性					
		加熱処理		平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	被覆量 (Si換算) (重量%)	疎水化度 V <sub>90</sub> 値 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	脱着率 (%)	脱着率評価後 の疎水化度 V <sub>90</sub> 値 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
		温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (min)						
比較例1	被処理粒子1	---	---	0.21	7.2	0.97	0.26	21.3	0.65
" 2	" 2	---	---	0.19	10.1	1.42	0.24	24.6	0.66
" 3	" 3	60	60	0.25	21.6	2.12	0.27	26.5	0.68
" 4	" 4	300	60	0.07	65.3	1.15	0.48	27.3	0.67
" 5	" 9	200	60	0.21	11.0	---	1.03	---	1.08
" 6	" 10	200	60	0.21	9.5	0.07	0.73	40.1	1.06
" 7	" 11	200	60	0.21	9.1	1.58	0.88	40.6	0.92
" 8	" 12	200	60	0.21	10.4	0.02	0.96	28.1	1.02
" 9	" 13	200	60	0.21	4.6	2.10	0.36	27.6	0.18

比較例: Comparative Example

被処理粒子の種類: Type of processed particles

被処理粒子: Processed particles

疎水化された金属化合物粒子粉末の製造: Manufacture of the hydrophobized metallic-compound particle powder

加熱処理: Heat processing

温度: Temperature

時間: Time

疎水化された金属化合物粒子粉末の特性: Property of the hydrophobized metallic-compound particle powder

平均粒子径: Particle size

BET 比表面積値: BET-specific-surface-area value

被覆量 (Si 換算)(重量 %): Hydrophobization agent coated quantity (Si conversion)(weight %)

疎水化度 V90 値: Hydrophobization-degree V90 value

脱着率: Desorption rate

脱着率評価後の疎水化度 V90 値: Hydrophobization-degree V90 value after desorption rate evaluation

**【0134】**

<樹脂組成物の製造>

使用例1～8、比較使用例1～9  
金属化合物粒子粉末の種類、配合量及び樹脂の配合量を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態の使用例1と同様にして樹脂組成物を得た。

**【0134】**

<Manufacture of a resin composite>

The example 1-8 of use, the example 1-9 of comparison use  
It obtained the resin composite like example 1 of use of said Embodiment except having changed various the kind of metallic-compound particle powder, blending quantities, and blending quantities of the resin.

**【0135】**

この時の主要製造条件及び得られた樹脂組成物の諸特性を表7に示す。

**【0135】**

The main manufacture conditions at this time and the acquired properties of several of a resin composite are shown in Table 7.

**【0136】**

**【0136】**

**【表7】**

**[TABLE 7]**



使用例 及び 比較使用例	樹脂組成物の製造						樹脂組成物の特性	
	金属化合物粒子粉末		樹脂		添加剤		分散性 (-)	ブリード性 (-)
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)		
使用例1	実施例1	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	5	3
#2	#2	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	5	3
#3	#3	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	4	3
#4	#4	10	塩化ビニル樹脂	90	ステアリン酸カルシウム	3.0	4	3
#5	#5	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	5	3
#6	#6	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	5	3
#7	#7	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	5	3
#8	#8	10	塩化ビニル樹脂	90	ステアリン酸カルシウム	3.0	5	3
比較使用例1	比較例1	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	3	2
#2	#2	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	3	2
#3	#3	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	3	1
#4	#4	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	1	1
#5	#5	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	3	1
#6	#6	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	3	2
#7	#7	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	2	1
#8	#8	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	2	1
#9	#9	5	塩化ビニル樹脂	95	ステアリン酸カルシウム	3.0	3	1

使用例及び比較使用例: Example and example of comparison use

使用例: Example

比較使用例: Example of comparison use

樹脂組成物の製造: Manufacture of a resin composite

金属化合物粒子粉末: Metallic-compound particle powder

種類: Type

実施例: Example

比較例: Comparative Example

塩化ビニル樹脂: Vinyl chloride resin

ステアリン酸カルシウム: Calcium stearate

配合量(重量部): Blending quantities (weight part)

樹脂: Resin

添加剤: Additive agents

樹脂組成物の特性: Property of a resin composite

分散性: Dispersibility

ブリード性: Bleed property

【0137】

<磁性トナーの製造>

使用例9及び10、比較使用例10  
～15

金属化合物粒子粉末の種類、配

【0137】

<Manufacture of a magnetic toner>

Examples 9 and 10 of use, example 10-15 of  
comparison use

It obtained the magnetic toner like example 2 of



含量及び結着剤樹脂の配合量を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態の使用例2と同様にして磁性トナーを得た。

use of said Embodiment except having changed various the kind of metallic-compound particle powder, blending quantities, and blending quantities of the binder resin.

## 【0138】

この時の主要製造条件及びトナーの諸特性を表8に示す。

## 【0138】

The main manufacture conditions at this time and the properties of several of a toner are shown in Table 8.

## 【0139】

## 【0139】

【表8】

【TABLE 8】

使用例 及び 比較使用例	磁性トナーの製造				磁性トナーの特性						
	金属化合物粒子粉末		結着剤樹脂		平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	分散性 (-)	流動性 指数 (-)	流動性指数 の変化率 (%)	体積固有 抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	体積固有 抵抗値の 変化率 (%)	
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)							
使用例9	実施例1	50	スチレン-アクリル共重合樹脂	50	9.6	6	73	13	$1.4 \times 10^{14}$	13.2	
#10	#5	50	スチレン-アクリル共重合樹脂	50	10.4	5	78	8	$9.1 \times 10^{14}$	9.4	
比較使用例10	比較例1	50	スチレン-アクリル共重合樹脂	50	10.3	3	63	26	$4.6 \times 10^{14}$	26.8	
#11	#5	50	スチレン-アクリル共重合樹脂	50	9.6	1	46	36	$2.1 \times 10^{14}$	32.1	
#12	#6	50	スチレン-アクリル共重合樹脂	50	9.3	2	58	38	$6.8 \times 10^{14}$	84.3	
#13	#7	50	スチレン-アクリル共重合樹脂	50	10.1	2	53	32	$3.6 \times 10^{14}$	81.5	
#14	#9	50	スチレン-アクリル共重合樹脂	50	10.3	2	59	34	$4.9 \times 10^{14}$	69.2	
#15	#9	50	スチレン-アクリル共重合樹脂	50	10.0	3	61	27	$4.2 \times 10^{14}$	46.3	

使用例及び比較使用例: Example and example of comparison use

使用例: Example

比較使用例: Example of comparison use

磁性トナーの製造: Manufacture of a magnetic toner

金属化合物粒子粉末: Hydrophobized metallic-compound particle powder

種類: Type

実施例: Example

比較例: Comparative Example

スチレン-アクリル共重合樹脂: styrene alkyl polymerized resin

配合量(重量部): Blending quantities (weight part)

磁性トナーの特性: Property of a magnetic toner

平均粒子径: Particle size

分散性: Dispersibility

流動性指数: Fluidity index

流動性指数の変化率: Variation rate of fluidity index

体積固有抵抗値: Volume-resistivity value

体積固有抵抗値の変化率: Variation rate of volume-resistivity value

**【0140】**

**【発明の効果】**

本発明に係る疎水化された金属化合物粒子粉末は、優れた疎水性を有するとともに、疎水化剤が粒子表面から脱離しにくいことにより長期間に亘り優れた疎水性を維持することができるため、塗料、樹脂練込み、トナー及び化粧料等各種用途に好適である。

**[0140]**

**[ADVANTAGE OF THE INVENTION]**

Since the hydrophobized metallic-compound particle powder based on this invention can maintain the hydrophobic property which was excellent through the long period of time by being hard to desorb the hydrophobization agent from the particle surface while having the outstanding hydrophobic property, it is suitable for various applications, such as a paint, resin kneading, a toner, and cosmetics.